

CLIPPEDIMAGE= JP403209869A

PAT-NO: JP403209869A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03209869 A

TITLE: MANUFACTURE OF CAPACITOR INSULATING FILM

PUBN-DATE: September 12, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

KAMIYAMA, SATOSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NEC CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP02005510

APPL-DATE: January 12, 1990

INT-CL\_(IPC): H01L027/108; H01L021/316 ; H01L027/04

ABSTRACT:

PURPOSE: To prevent the surface of a wafer from being contaminated by dust or particles by a method wherein a process that a tantalum oxide capacitor insulating film is formed and another process that a conductive barrier film is formed are successively executed in the same chamber.

CONSTITUTION: A tantalum nitride film serving as a barrier film is formed through a plasma chemical reaction method using a tantalum chloride gas and ammonia gas, and a tantalum oxide film serving as a capacitor insulating film of high dielectric constant is formed in succession through a plasma chemical reaction method in the same chamber using tantalum chloride gas and nitrogen dioxide gas to form a multilayered film serving as a capacitor insulating film composed of a high dielectric constant capacitor insulating film and a barrier film. As mentioned above, a capacitor insulating film is formed in the same chamber, so that the surface of the capacitor insulating film is protected against contamination by dust or particles produced in the formation of a film

of multilayered structure in a conventional forming method.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-209869

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)9月12日

H 01 L 27/108  
21/316  
27/04

X  
C

6940-5F  
7514-5F  
8624-5F

H 01 L 27/10 3 2 5 J

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑮ 発明の名称 容量絶縁膜の形成方法

⑯ 特 願 平2-5510

⑰ 出 願 平2(1990)1月12日

⑱ 発 明 者 神 山 聡 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内

⑲ 出 願 人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目7番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 内 原 晋

# 明 細 書

発明の名称

容量絶縁膜の形成方法

特許請求の範囲

1. 酸化タンタル容量絶縁膜を形成する工程と、基板あるいは電極と前記酸化タンタル容量絶縁膜との熱処理による反応を抑制するための導電性バリア膜を形成する工程とが同一チャンバー内で連続して行なわれることにより前記酸化タンタル容量絶縁膜と前記導電性バリア膜とからなる多層構造膜を形成することを特徴とする容量絶縁膜の形成方法。

2. 前記酸化タンタル容量絶縁膜を形成する工程が塩化タンタル( $\text{TaCl}_5$ )ガスと酸化二窒素( $\text{N}_2\text{O}$ )ガスとを用いたプラズマ化学反応であることを特徴とする請求項1記載の容量絶縁膜の形成方法。

3. 前記導電性バリア膜を形成する工程が塩化

タンタル( $\text{TaCl}_5$ )ガスとアンモニア( $\text{NH}_3$ )ガスとを用いたプラズマ化学反応であることを特徴とする請求項1記載の容量絶縁膜の形成方法。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は半導体に用いる容量絶縁膜の形成方法に関し、特に容量絶縁膜および導電性バリア膜からなる多層構造膜を形成する化学気相成長法に関する。

(従来の技術)

64 Mbit DRAM以上の超LSIメモリにおける重要プロセス技術として、高誘電率容量絶縁膜と導電性バリア膜との多層構造膜を用いる容量部の形成法がある。従来、これら高誘電率容量絶縁膜および導電性バリア膜(以下バリア膜とす)の成膜は別々の装置を用い、以下に述べる方法で形成している。

高誘電率容量絶縁膜である酸化タンタル膜は、原料ガスに有機物であるタンタルペンタエトキシ

ド( $Ta(OC_2H_5)_5$ )あるいはタンタルペンタメトキシド( $Ta(OC_2H_5)_5$ )と酸素ガスとを用いた熱化学気相成長法により形成する。従来の形成方法に用いた化学気相成長装置の模式的構造図を第4図に示す。

酸素ガス、希釈用のアルゴンガスは酸素ガス導入管16、アルゴンガス導入管5からバルブ15f、15dを通して石英製の反応炉12aへ導入される。また、有機タンタルガスは、気化室6においてヒータ7により原料の有機タンタルを気化させ、これをキャリアガスであるアルゴンガスによりバルブ15gを通して反応炉12a導入される。キャリアガスであるアルゴンガスはキャリアガスアルゴンの導入管1からバルブ15を通して気化室6に導入される。ヒータ8aにより石英製の反応炉12aは熱せられており、基板ホルダ11上のウェハ10の表面上で導入された有機タンタルガスおよび酸素ガスが化学反応を起し、酸化タンタル膜が形成される。

ここで酸化タンタル膜の化学気相成長条件とし

- 3 -

相成長法により高誘電率容量絶縁膜を形成した後、スパッタ法によりバリア膜を形成する過程において、ウェハの持ち運びが行なわれる。この持ち運びにより、ゴミやパーティクルなどによりウェハ表面が汚染される。そのため、これらの汚染を除去する洗浄工程をバリア膜形成前に行なうが、少なからず汚染物質がウェハ表面に残留するという問題がある。

また、従来技術としてポリシリコンやシリコン基板上に容量絶縁膜を形成しているが、ポリシリコンやシリコン基板上には自然酸化膜が存在しており、64MDRAM以上の超LSIメモリにおける容量絶縁膜においてはこの自然酸化膜の存在が無視できなくなる。そのため、この自然酸化膜を除去しなければならないという問題がある。

さらに、従来の酸化タンタル膜の形成方法は、例えば、タンタルペンタエトキシドあるいはタンタルペンタメトキシドなどの有機タンタルガスと酸素ガスとを用いた場合、酸化タンタル膜中に多量の炭素が不純物として取り込まれ、ストイキオ

- 5 -

で、ヒータ7による原料の有機タンタルの加熱温度は100℃、ヒータ8aによる反応炉12a内の加熱温度は200～600℃、酸素ガス導入管16からの酸素ガスの流量は0.1～5.0SLM(STD.LITER/MINUTE)、キャリアガスであるアルゴンガスの流量は10～200sccm(std. cc/minute)、圧力は10～10<sup>2</sup>Paで行なうのが一般的である。

ウェハ10に堆積されない未反応のガスは、反応炉12aから真空ポンプ13により排気口14へ排気される。

一方、バリア膜である窒化チタンなどの形成方法としては、スパッタ法が一般的に用いられている。

(発明が解決しようとする課題)

上述した従来の化学気相成長法による高誘電率容量絶縁膜およびスパッタ法によるバリア膜の形成方法では、以下に述べる問題点がある。

まず、高誘電率容量絶縁膜およびバリア膜を別々の装置で形成するところに問題がある。化学気

- 4 -

メトリでない酸素不足でダングリングボンドが多く存在し、さらにはピンホールも多く存在する酸化タンタル膜が形成される。これら酸化タンタル膜中に多量の炭素が取り込まれ、酸素不足でダングリングボンドが多く存在し、さらにはピンホールも多く存在する酸化タンタル膜のリーク電流は大きく、TDD B特性評価による信頼性は悪い結果になる。

一方、バリア膜形成の従来技術であるスパッタ法にはステップカバレージが悪いという問題がある。このため、微細な設計ルールを用いる超LSIには適用できない。

(課題を解決するための手段)

本発明は酸化タンタル容量絶縁膜を形成する工程と、基板あるいは電極と酸化タンタル容量絶縁膜との熱処理による反応を抑制するための導電性バリア膜を形成する工程とが同一チャンバー内で連続して行なわれることにより酸化タンタル容量絶縁膜と導電性バリア膜とからなる多層構造膜を形成する方法を有している。

- 6 -

## 〔実施例〕

次に本発明について図面を 照して説明する。

本発明の一実施例のプラズマ化学反応による化学気相成長装置の模式的構造図を第1図に示す。この装置を用いた高誘電率容量絶縁膜、バリア膜の2層構造膜の形成方法の手順は以下の通りである。

まず、希釈用のアルゴンガスをアルゴンガス導入管5からバルブ15d, 15eを通して反応室12に導入し、高周波電源9をオンすることにより導入したアルゴンガスのプラズマ化学反応が生じ、ウェハ10おのおのの基板表面上の自然酸化膜が除去される。

次に、ヒータ7で熱せられた気化室6で塩化タンタル( $TaCl_5$ )ガスは、キャリアガスアルゴンの導入管1, バルブ15を通して導入されたキャリアガスのアルゴンガスとともにバルブ15eを通して反応室12に導入され、酸化二窒素( $N_2O$ )ガスは酸化二窒素ガス導入管2, バルブ15a, 15eを通して反応室12へ導入され

る。ヒータ8により基板ホルダ11は熱せられており、高周波電源9をオンすることにより導入した塩化タンタルガスおよび酸化二窒素ガスのプラズマ化学反応が生じ、ウェハ10それぞれの表面上で酸化タンタル膜が形成される。

ウェハ10に堆積されない未反応のガスは、反応室12から真空ポンプ13により排気口14へ排気される。

また、上記の酸化タンタル膜の形成方法において、水素ガス導入管3, バルブ15b, 15eを通して水素( $H_2$ )ガスを成膜形成時に反応室12へ導入することにより、酸化タンタル膜の膜質を向上できる。これは導入した水素ガスにより、塩化タンタルガスの塩素( $Cl$ )と化学反応を起し、水素を用いない場合と比べて酸化タンタル膜中に含まれる塩素などの不純物を少なくすることができるためである。

成長条件として、ヒータ7による気化室6, 塩化タンタルガス配管の加熱温度は50~200℃、ヒータ8による反応室12内の加熱温度は

- 7 -

- 8 -

100~600℃、酸化二窒素ガスの流量は0.1~5.0SLM、キャリアガスであるアルゴンガスの流量は10~200sccm、圧力は0.1~10.0Torr、また水素ガス流量は0.1~3.0SLM、さらに、プラズマ化学反応を生じさせる高周波電源の条件としては、周波数50kHz~1356MHz、パワー30~500Wで行なうのが適しているが、他の条件でもよい。

なお、塩化タンタルガスの代りに五化タンタル( $TaF_5$ )ガスを、酸化二窒素ガスの代りに酸素( $O_2$ )ガス、酸化窒素( $NO$ )ガスを用いてもよい。

次に、上述した方法により酸化タンタル( $Ta_2O_5$ )膜を形成した後、同一チャンバ内でバリア膜を形成する工程について説明する。ここでは酸化タンタル膜を形成する場合の手順について述べる。

まず、ヒータ7で熱せられた気化室6で塩化タンタル( $TaCl_5$ )ガスは、キャリアガスアルゴンの導入管1, バルブ15を通して導入された

キャリアガスのアルゴンガスとともにバルブ15eを通して反応室12に導入され、アンモニア( $NH_3$ )ガスはアンモニアガス導入管4, バルブ15c, 15eを通して反応室12に導入される。ヒータ8により基板ホルダ11は熱せられており、高周波電源9をオンすることにより導入した塩化タンタルガスおよびアンモニアガスのプラズマ化学反応が生じ、ウェハ10それぞれの表面上で窒化タンタル膜が形成される。

成長条件として、ヒータ7による気化室6, 塩化タンタルガス配管の加熱温度は50~200℃、ヒータ8による反応室12内の加熱温度は100~600℃、アンモニアガスの流量は0.1~5.0SLM、キャリアガスであるアルゴンガスの流量は10~200sccm、圧力は0.1~10.0Torr、プラズマ化学反応を生じさせる高周波電源の条件としては、周波数50kHz~1356MHz、パワー30~500Wで行なうのが適しているが、他の条件でもよい。

なお、塩化タンタルガスの代りに五化タンタル

- 9 -

- 10 -

ガスを、アンモニアガスの代りに窒素( $N_2$ )ガスを用いてもよい。

この方法により形成した窒化タンタル膜は、従来技術であるスパッタ法と比較して著しくステップカバレッジが良好である。

バリア膜として塩化チタン( $TiCl_4$ )ガスとアンモニアガスとを用いてプラズマ化学反応により窒化チタン膜を形成する場合も、原料ガスとして塩化タンタルガスの代りに塩化チタンガスを、また、材料ガスとして弗化チタンガスなどのチタンガスおよび窒素( $N_2$ )ガスなどを用いてもよい。

本実施例を容量デバイスの作成に適用した場合の工程順断面図を第2図に示す。

まず、第2図(a)に示すように、S1基板17上に熱SiO<sub>2</sub>膜18を形成し、コンタクトホールを開口し、りんをドーパした容量ポリシリコン膜19を堆積、形成する。

次に、第2図(b)に示すように、第1図に示

したプラズマ化学気相成長装置内で、アルゴンガスを用いて容量ポリシリコン膜19上に存在する自然酸化膜を除去した後、前述の成長条件の下での塩化タンタルガスとアンモニアガスとを用いたプラズマ化学反応により、下層バリア膜20となる窒化タンタル膜を形成する。

次に、第2図(c)に示すように、下層バリア膜20の形成に引き続き、下層バリア膜20上に、前述の成長条件の下での塩化タンタルガスと酸化二窒素ガスとを用いたプラズマ化学反応により、高誘電率容量絶縁膜21となる酸化タンタル膜を形成する。さらに、高誘電率容量絶縁膜21上に、前述の成長条件の下での塩化タンタルガスとアンモニアガスとを用いたプラズマ化学反応により、上層バリア膜22となる窒化タンタル膜を形成する。最後に、第1図に示したプラズマ化学気相成長装置内から試料を取り出し、上層バリア膜22上にプレート電極23としてタングステンシリサイド膜を形成する。

次に、本実施例に基づき作成したデバイスの

- 11 -

- 12 -

TDDBに関する特性図を、第3図に示す。

ここで、従来技術である有機タンタルガスを原料とした熱化学気相成長法により形成した酸化タンタル膜のTDDB特性も合わせて示す。同図において、横軸は経時時間(秒)、縦軸は故障率(%)を示す。

本実施例の適用により形成された容量デバイスのTDDB特性は従来法により形成された容量デバイスのそれと比較して優れている。

上述の本実施例の適用例では、高誘電率容量絶縁膜21である酸化タンタル膜の下層バリア膜20、上層バリア膜22として窒化タンタル膜を形成する方法を用いたが、バリア膜として窒化チタン膜を形成した場合にも第3図に示したのと同様の効果が得られる。また、プレート電極23として、タングステンシリサイド膜の代りにタングステン以外のシリサイド膜、ポリシリコン膜、ポリサイド膜、タングステンなどの高融点金属膜、あるいはこれらの積層膜を用いてもよい。

(発明の効果)

以上説明したように本発明の一実施例では、塩化タンタルガスとアンモニアガスとを用いたプラズマ化学反応によりバリア膜である窒化タンタル膜を形成し、続いて同一チャンバー内で塩化タンタルガスと酸化二窒素ガスとを用いたプラズマ化学反応により高誘電率容量絶縁膜である酸化タンタル膜を形成すること、あるいは上記高誘電率容量絶縁膜を形成後、続いて同一チャンバー内で塩化チタンガスとアンモニアガスとを用いたプラズマ化学反応によりバリア膜である窒化チタン膜を形成することにより、高誘電率容量絶縁膜およびバリア膜からなる容量絶縁膜としての多層構造膜を形成する。

その結果として、本発明では同一チャンバー内での成膜形成方法であるため、従来のような容量絶縁膜としての多層構造膜の形成に伴うゴミやパーティクルによるデバイス表面の汚染は避けることができる。また、本発明では、成膜の前にアルゴンガスのプラズマ化学反応によりデバイス表面の自然酸化膜を除去することができる。成膜方

- 13 -

- 14 -

法がプラズマ化学反応であることから、バリア膜等のステップカバリッジは良好である。

さらに、プラズマ化学反応に用いる材料ガスの成分中には炭素が存在しないことから、反応生成物としても炭素は存在せず、従って本発明では、ピンホールの発生を低減しリーク電流の増大を防ぐことのできるため、TDDB特性の優れた信頼性の高い容量デバイスを実現することができる。

以上のことから、本発明は微細な設計ルールの短しS Iに適用することが可能となる。

#### 図面の簡単な説明

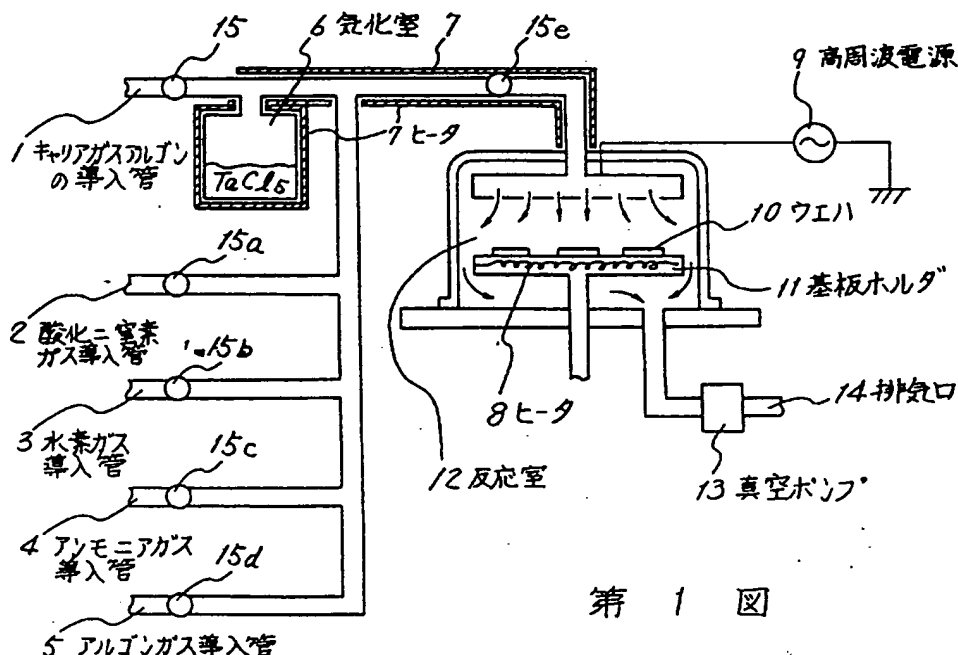
第1図は本発明の一実施例に用いたプラズマ化学気相成長装置の模式的構造図、第2図(a)～(c)は本発明の一実施例を容量デバイスの作成に適用した工程順断面図、第3図は本発明の一実施例を適用した容量デバイスおよび従来技術による容量デバイスを比べたTDDBの特性図、第4図は従来技術に用いたプラズマ化学気相成長装置の模式的構造図である。

1…キャリアガスアルゴンの導入管、2…酸化二窒素ガス導入管、3…水素ガス導入管、4…アンモニアガス導入管、5…希釈用アルゴンガスの導入管、6…気化室、7、8、8a…ヒータ、9…高周波電源、10…ウェハ、11…基板ホルダ、12…反応室、12a…石英製の反応炉、13…真空ポンプ、14…排気口、15、15a、15b、15c、15d、15e、15f、15g…バルブ、16…酸素ガス導入管、17…Si基板、18…熱SiO<sub>2</sub>膜、19…容量ポリシリコン膜、20…下層バリア膜、21…高誘電率容量絶縁膜、22…上層バリア膜、23…プレート電極。

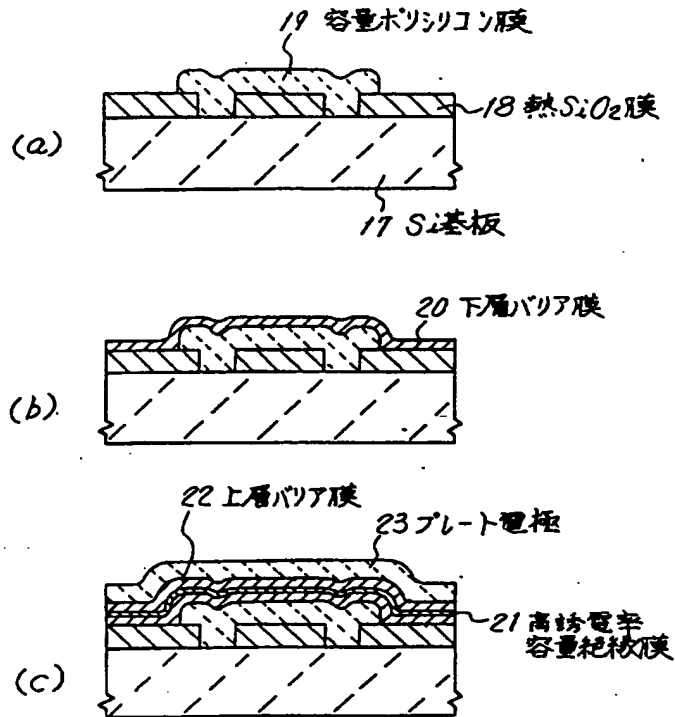
代理人 弁理士 内 原 晋

- 15 -

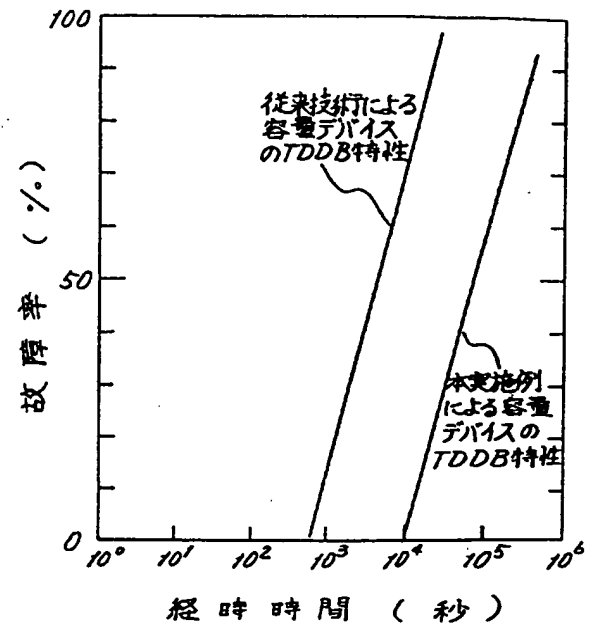
- 16 -



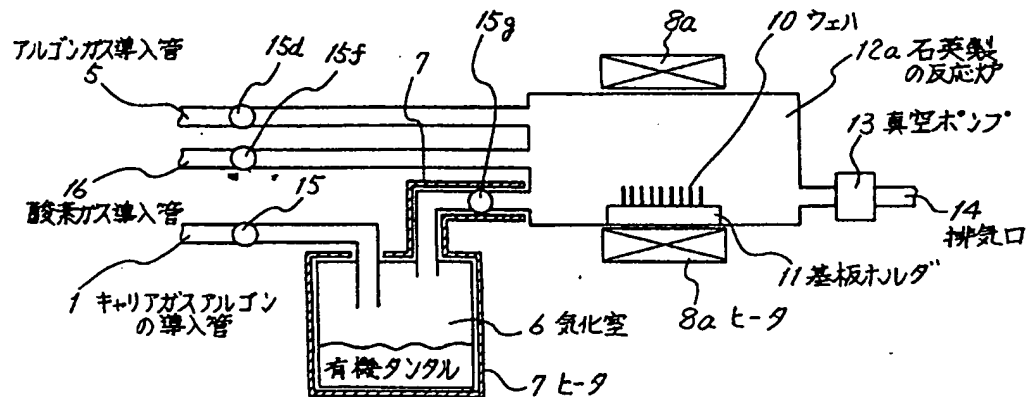
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図